

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 2 9 日
Date of Application:

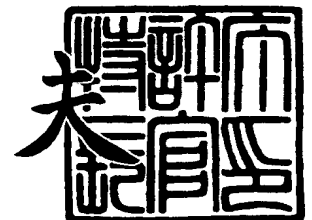
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 5 3 2 3 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 5 3 2 3 6]

出 願 人 松下電器産業株式会社
Applicant(s): 佐々木 孝友

2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 5 2 0 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 2022050195

【提出日】 平成15年 5月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 北岡 康夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 峯本 尚

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 木戸口 勲

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 石橋 明彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市山田西 2 丁目 8 番 A 9 - 3 1 0 号

【氏名】 佐々木 孝友

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内

【氏名】 森 勇介

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究
科内

【氏名】 川村 史朗

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 592006224

【氏名又は名称】 佐々木 孝友

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 78814

【出願日】 平成15年 3月20日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族窒化物基板の製造方法および半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。) で表される半導体層を形成する工程と、

(ii) 前記半導体層の上部に、パターンニングされたマスク膜を形成する工程と、

(iii) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記マスク膜から露出する前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含むIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項2】 前記マスク膜がダイヤモンドライクカーボンからなる請求項1に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項3】 前記マスク膜が組成式 $Al_uGa_{1-u}N$ (ただし、 $0 < u \leq 1$ である。) で表される材料からなる請求項1に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項4】 前記マスク膜の Al の組成比が、前記半導体層の Al の組成比よりも大きい請求項3に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項5】 前記マスク膜の表面が酸化されている請求項4に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項6】 前記半導体層が GaN からなり、前記マスク膜が組成式 $Al_uGa_{1-u}N$ (ただし、 $0.05 \leq u \leq 1$ である。) で表される請求項3に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項7】 前記マスク膜には複数の貫通孔が形成されており、前記貫通孔の部分で前記半導体層が露出している請求項1に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項8】 前記マスク膜はストライプ状にパターンニングされており、前記

半導体層がストライプ状に露出している請求項 1 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 9】 前記 (iii) の工程において、前記基板を前記融液中で揺動させながら前記 III 族窒化物結晶を成長させる請求項 8 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 10】 (I) 基板上に、パターンニングされたマスク膜を形成する工程と、

(II) 前記マスク膜から露出する前記基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。) で表される半導体層を形成する工程と、

(III) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも 1 つの III 族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上に III 族窒化物結晶を成長させる工程とを含む III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 11】 前記マスク膜が、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウムまたは窒化酸化アルミニウムのいずれかからなる請求項 10 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 12】 前記マスク膜が、高融点金属または高融点金属化物からなる請求項 10 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 13】 前記マスク膜が、チタン、タングステン、モリブデン、ニオブ、タングステンシリサイド、モリブデンシリサイドまたはニオブシリサイドのいずれかからなる請求項 10 に記載の III 族窒化物基板の製造方法。

【請求項 14】 (A) 基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。) で表される半導体層を形成する工程と、

(B) 前記半導体層の表面の一部を酸化して酸化領域を形成する工程と、

(C) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも 1 つの III 族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記

半導体層の表面を接触させることによって、前記酸化領域以外の前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含むIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 1 5】 前記（B）の工程は、

（B－1）前記半導体層の表面にパターンニングされたマスク膜を形成する工程と、

（B－2）前記マスク膜から露出する前記半導体層の表面を酸化することによって前記酸化領域を形成する工程と、

（B－3）前記マスク膜を除去する工程とを含む請求項 1 4 に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 1 6】 前記基板が、表面が（0 0 0 1）面であるサファイア基板である請求項 1、1 0 および 1 4 のいずれか 1 項に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 1 7】 前記III族元素がガリウムであり、前記III族窒化物結晶が窒化ガリウムの結晶である請求項 1、1 0 および 1 4 のいずれか 1 項に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 1 8】 前記雰囲気加圧雰囲気である請求項 1、1 0 および 1 4 のいずれか 1 項に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 1 9】 前記融液がアルカリ土類金属をさらに含む請求項 1、1 0 および 1 4 のいずれか 1 項に記載のIII族窒化物基板の製造方法。

【請求項 2 0】 基板と、前記基板上に形成された半導体素子とを備える半導体装置であって、

前記基板が、請求項 1、1 0 および 1 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法によって製造されたIII族窒化物基板である半導体装置。

【請求項 2 1】 前記半導体素子が、レーザダイオードまたは発光ダイオードである請求項 2 0 に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、III族窒化物基板（III族窒化物半導体結晶を備える基板）の製造方法および半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

窒化ガリウム（GaN）などのIII族窒化物化合物半導体（以下、III族窒化物半導体またはGaN系半導体という場合がある）は、青色光や紫外光を発する半導体素子の材料として注目されている。青色光を発するレーザダイオード（LD）は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また青色光を発する発光ダイオード（LED）はディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LDはバイオテクノロジーなどへの応用が期待され、紫外線LEDは蛍光灯の紫外線源として期待されている。

【0003】

LD用やLED用のIII族窒化物半導体（たとえばGaN）の基板は、通常、気相エピタキシャル成長によって形成されており、たとえば、サファイア基板上にIII族窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させることによって形成されている。しかしながら、サファイア基板とGaN結晶とは、格子定数に13.8%の差があり、線膨張係数にも25.8%の差がある。このため、気相エピタキシャル成長によって得られるGaN薄膜では結晶性が十分ではない。この方法で得られる結晶の転位密度は、通常、 $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であり、転位密度の減少が重要な課題となっている。この課題を解決するために、転位密度を低減する取り組みが行われており、たとえばELOG（Epitaxial lateral overgrowth）法が開発されている。この方法によれば、転位密度を $10^5 \text{ cm}^{-2} \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度まで下げることができるが、作製工程が複雑である。

【0004】

一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。しかしながら、GaNやAlNなどのIII族窒化物単結晶の融点における窒素の平衡蒸気圧は1万気圧以上であるため、従来、GaNを液相で成長させるためには1200℃で8000気圧の条件が必要とされてきた。これに対し

、近年、Naフラックスを用いることで、750℃、50気圧という比較的低温低圧でGaNを合成できることが明らかにされた。

【0005】

最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下においてGaとNaとの混合物を800℃、50気圧で熔融させ、この融液を用いて96時間の育成時間で、最大結晶サイズが1.2mm程度の単結晶が得られている（たとえば特許文献1）。

【0006】

また、サファイア基板上に有機金属気相成長法（MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition）によってGaN結晶層を成膜したのち、液相成長法（LPE: Liquid Phase Epitaxy）によって単結晶を成長させる方法も報告されている。

【0007】

【特許文献1】

特開2002-293696号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

III族窒化物基板の製造には、通常、サファイア基板などが用いられている。しかしながら、これらの基板とIII族窒化物結晶とは、格子定数や熱膨張係数が異なるため、これらの基板を用いてIII族窒化物結晶を成長させると、基板に歪みや反りが生じる場合があった。また、液相成長においては、GaN結晶が成長する初期段階にGaN種結晶基板が融液中で融解し、その際に種結晶表面に凹凸が発生する場合があった。そして、その種結晶の表面から結晶成長が始まることで、得られるGaN結晶基板表面の平坦性が劣化する場合があった。

【0009】

表面の平坦性が低い半導体基板を用いてデバイスを製造する場合、製造が難しくなる場合がある。たとえば、デバイス製造工程で用いられるステッパーなどでは、マスクの位置あわせが困難となる場合がある。

【0010】

さらに、GaN結晶の気相成長では、ELOG法を用いることによって転位密度が低減することが報告されているが、アルカリ金属をフラックスとしたGaN融液では有効なマスク材料がなく、選択成長させることが困難であった。

【0011】

このような状況に鑑み、本発明は、転位密度が小さく且つ表面の平坦性が高いIII族窒化物基板を製造することが可能な製造方法およびそれを用いて製造される半導体装置を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の第1の製造方法は、(i)基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。）で表される半導体層を形成する工程と、(ii)前記半導体層の上部に、パターニングされたマスク膜を形成する工程と、(iii)窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記マスク膜から露出する前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含む。なお、この明細書において、III族窒化物結晶とは、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x + y \leq 1$ ）で表される結晶を意味する。

【0013】

上記第1の製造方法では、前記マスク膜がダイヤモンドライクカーボンからなるものでもよい。

【0014】

上記第1の製造方法では、前記マスク膜が組成式 $Al_uGa_{1-u}N$ （ただし、 $0 < u \leq 1$ である。）で表される材料からなるものでもよい。

【0015】

上記第1の製造方法では、前記マスク膜のAlの組成比が、前記半導体層のAlの組成比よりも大きくてもよい。この場合、前記マスク膜の表面が酸化されていることが好ましい。

【0016】

上記第1の製造方法では、前記半導体層がGaNからなり、前記マスク膜が組成式 $Al_uGa_{1-u}N$ （ただし、 $0.05 \leq u \leq 1$ である。）で表されるものでもよい。

【0017】

上記第1の製造方法では、前記マスク膜には複数の貫通孔が形成されており、前記貫通孔の部分で前記半導体層が露出しているもよい。

【0018】

上記第1の製造方法では、前記マスク膜はストライプ状にパターニングされており、前記半導体層がストライプ状に露出しているもよい。

【0019】

上記第1の製造方法では、前記(iii)の工程において、前記基板を前記融液中で揺動させながら前記III族窒化物結晶を成長させてもよい。

【0020】

また、本発明の第2の製造方法は、(I)基板上に、パターニングされたマスク膜を形成する工程と、(II)前記マスク膜から露出する前記基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。）で表される半導体層を形成する工程と、(III)窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含む。

【0021】

上記第2の製造方法では、前記マスク膜が、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウムまたは窒化酸化アルミニウムのいずれかからなるものでもよい。

【0022】

上記第2の製造方法では、前記マスク膜が、高融点金属または高融点金属化物からなるものでもよい。

【0023】

上記第2の製造方法では、前記マスク膜が、チタン、タングステン、モリブデン、ニオブ、タングステンシリサイド、モリブデンシリサイドまたはニオブシリサイドのいずれかからなるものでもよい。

【0024】

また、本発明の第3の製造方法は、(A) 基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。) で表される半導体層を形成する工程と、(B) 前記半導体層の表面の一部を酸化して酸化領域を形成する工程と、(C) 窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記酸化領域以外の前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる工程とを含む。

【0025】

上記第3の製造方法では、前記(B)の工程は、(B-1) 前記半導体層の表面にパターニングされたマスク膜を形成する工程と、(B-2) 前記マスク膜から露出する前記半導体層の表面を酸化することによって前記酸化領域を形成する工程と、(B-3) 前記マスク膜を除去する工程とを含んでもよい。

【0026】

上記第1、第2および第3の製造方法では、前記基板が、表面が(0001)面であるサファイア基板であってもよい。

【0027】

上記第1、第2および第3の製造方法では、前記III族元素がガリウムであり、前記III族窒化物結晶が窒化ガリウムの結晶であってもよい。

【0028】

上記第1、第2および第3の製造方法では、前記雰囲気が加圧雰囲気であることが好ましい。

【0029】

上記第1、第2および第3の製造方法では、前記融液がアルカリ土類金属をさ

らに含んでもよい。

【0030】

また、本発明の半導体装置は、基板と、前記基板上に形成された半導体素子とを備える半導体装置であって、上記本発明の製造方法によって製造されたIII族窒化物基板である。

【0031】

上記半導体装置は、前記半導体素子が、レーザダイオードまたは発光ダイオードであってもよい。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の説明では、同様の部分に同一の符号を付して重複する説明を省略する場合がある。

【0033】

（実施形態1）

実施形態1では、III族窒化物基板を製造するための本発明の方法の一例について説明する。

【0034】

まず、図1（a）に示すように、基板11上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ ）で表される半導体層12を形成する（工程（i））。半導体層12は、たとえば、有機金属気相成長（Metalorganic Chemical Vapor Deposition：MOCVD）法や、分子線エピタキシー法（Molecular Beam Epitaxy：MBE）ハイドライド気相成長法（HVPE）で形成できる。基板11には、サファイア基板やGaAs基板、Si基板、SiC基板、AlN基板などを用いることができる。サファイア基板としては、たとえば、表面が（0001）面であるサファイア基板を用いることができる。

【0035】

次に、図1（b）に示すように、半導体層12の上部に、パターニングされたマスク膜13を形成する（工程（ii））。マスク膜13は、GaNの融液に融け

にくい材料で形成され、たとえば、ダイヤモンドライクカーボンやAlNやAlGa_uN、Al₂O₃などで形成される。組成式Al_uGa_{1-u}N（ただし、0 < u ≤ 1である。）で表されるマスク膜を用いる場合、そのAl含有率（組成比）が、半導体層12のAl含有率（組成比）よりも大きいことが好ましい。この場合、マスク膜の表面が酸化されていることが好ましい。半導体層12がGa_uNからなる場合、マスク膜13は、組成式Al_uGa_{1-u}N（ただし、0.05 ≤ u ≤ 1である。）で表される材料からなることが好ましい。

【0036】

マスク膜13には複数の貫通孔が形成されてもよい。この場合のマスク膜13の上面図を図2（a）に示す。半導体層12は、マスク膜13の貫通孔13hにおいてドット状に露出している。また、マスク膜13はストライプ状にパターンニングされていてもよい。この場合のマスク膜13の上面図を図2（b）に示す。この場合、半導体層12は、マスク膜13の溝13gからストライプ状に露出する。マスク膜13がダイヤモンドライクカーボンからなる場合、ダイヤモンドライクカーボンからなる膜をスパッタ法によって形成したのち、レジストパターンの形成および酸素ガスを用いたドライエッチングによってパターンニングすることができる。マスク膜13がAlNやAlGa_uNからなる場合、気相成長法でそれらの膜を形成したのち、レジストパターンの形成とエッチングによってパターンニングすることができる。マスク膜13がAl₂O₃からなる場合、気相成長法でAlの膜を形成したのち、レジストパターンの形成とエッチングによってAlの膜をパターンニングし、その後酸素中で熱処理を行うことによって、パターンニングされたAl₂O₃膜を形成できる。

【0037】

次に、図1（c）に示すように、マスク膜13から露出する半導体層12を種結晶として、半導体層12上にIII族窒化物結晶14を成長させる（工程（iii））。結晶は、窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に半導体層12の表面を接触させ、上記少なくとも1つのIII族元素と窒素とを反応させることによって成長させることができる。具体的には、種結晶を融液と接

触させたのち、過飽和となってIII族窒化物半導体の結晶が成長するように、融液の温度および雰囲気圧力を調節する。

【0038】

融液に溶解されるIII族元素は、結晶成長させる半導体に応じて選択され、ガリウム、アルミニウム、インジウムまたはこれらのいくつかが用いられる。窒化ガリウムの結晶を形成する場合には、ガリウムのみが用いられる。アルカリ金属には、ナトリウム(Na)、リチウム(Li)およびカリウム(K)から選ばれる少なくとも1つ、すなわち、それらの1つまたはそれらの混合物が用いられ、これらは通常、フラックスとして機能する(以下の実施形態でも同様である)。これらの中でも、NaとLiの混合物を用いることが多い。NaとLiの混合フラックスを用いた液相成長では、(0001)方向よりも、それに対して垂直な方向、すなわち、基板に対して横方向への成長速度が速く、本発明のような選択的な成長には望ましい。

【0039】

上記工程(iii)によって、半導体層12上およびマスク膜13上にIII族窒化物結晶14が成長する。この結晶成長によって、組成式が組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ (ただし $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$)で表されるIII族窒化物結晶(たとえばGaN単結晶)を形成することができる。

【0040】

上記工程(iii)において、窒素を含む雰囲気としては、窒素ガス(N_2)雰囲気や、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気が用いられる。この雰囲気は、加圧雰囲気であることが好ましく、1気圧よりも大きく50気圧よりも小さい加圧雰囲気であることが好ましい。材料の溶融および結晶成長の条件は、フラックスの成分や雰囲気ガス成分およびその圧力によって変化するが、たとえば、温度が700℃～1100℃程度で、圧力が1気圧～100気圧程度で行われる。

【0041】

なお、上記融液は、アルカリ土類金属をさらに含んでもよい。アルカリ土類金属としては、たとえばCa、Mg、Sr、Baなどを用いることができる。

【0042】

実施形態 1 の方法によれば、従来の気相成長法に比べて、種結晶から選択的に結晶成長させているため、転位密度が低い III 族窒化物結晶が得られる。また、実施形態 1 の方法によれば、表面の平坦性が高い III 族窒化物結晶が得られる。なお、III 族窒化物結晶を成長させたのちに、III 族窒化物結晶以外の部分（サファイア基板）を研磨などによって除去することによって、III 族窒化物結晶のみからなる基板が得られる。

【0043】

（実施形態 2）

実施形態 2 では、III 族窒化物基板を製造するための本発明の他の方法について説明する。

【0044】

まず、図 3（a）に示すように、基板 11 上に、パターンニングされたマスク膜 32 を形成する（工程（I））。マスク膜 32 は、たとえば、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウムで形成できる。また、マスク膜は、融点が高い（融点が 1000℃以上）、高融点金属または高融点金属化合物で形成してもよい。具体的には、チタン、タングステン、モリブデン、ニオブ、タングステンシリサイド、モリブデンシリサイドまたはニオブシリサイドで形成してもよい。マスク膜 32 の形状は、マスク膜 13 と同様に、ドット状やストライプ状とすることができる。

【0045】

次に、図 3（b）に示すように、マスク膜 32 から露出する基板 11 上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。）で表される結晶からなる半導体層 33 を形成する（工程（II））。半導体層 33 は、たとえば、有機金属気相成長（MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法やハイドライド気相成長（HVPE 法）で形成できる。半導体層 33 の形状は、成長温度を変えることにより変化させることができる。たとえば、MOCVD を用いた結晶成長において、1010℃の温度で結晶成長させると図 4（a）に示すように、半導体層 33 は円錐状に成長する。また、1040℃の温度で結晶成長させると

、図4 (b) に示すように、半導体層 33 は台形状に成長する。また、1070℃の温度で結晶成長させると、図4 (c) に示すように、半導体層 33 は円柱状または直方体状に成長する。

【0046】

次に、窒素を含む雰囲気下（好ましくは100気圧以下の加圧雰囲気）において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのII族元素とアルカリ金属とを含む融液に半導体層 33 の表面を接触させることによって、半導体層 33 を種結晶として、半導体層 33 上にIII族窒化物結晶を成長させる（工程（III））。工程（III）は、実施形態1で説明した工程（iii）と同様の方法で行うことができる。この工程によって、図3 (c) に示すように、半導体層 33 上にIII族窒化物結晶 34 が成長する。なお、III族窒化物結晶 34 を形成する前に、マスク膜 32 を除去してもよい。

【0047】

窒素を含む雰囲気としては、たとえば、窒素ガスや、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気を適用できる。アルカリ金属には、ナトリウム、リチウムおよびカリウムから選ばれる少なくとも1つ、すなわち、それらの1つまたはそれらの混合物が用いられる。融液は、たとえば、材料を坩堝に投入して加熱することによって調製される。融液を作製したのち、融液を過飽和の状態とすることによって半導体結晶が成長する。材料の溶融および結晶成長は、たとえば、温度が700℃～1100℃程度で、圧力が1気圧～100気圧程度で行われる。なお、融液は、アルカリ土類金属をさらに含んでもよい。アルカリ土類金属としては、たとえばCa、Mg、Sr、Baなどを用いることができる。この方法によれば、組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x + y \leq 1$ ）で表されるIII族窒化物結晶が得られ、たとえば、GaN結晶や、組成式 $Al_xGa_{1-x}N$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ ）で表される結晶が得られる。

【0048】

このようにして、III族窒化物結晶を備える基板を得ることができる。従来の液相成長法では、GaN結晶が成長する初期段階に、GaN種結晶基板が融液中で融解し、その際に種結晶表面の凹凸が発生し、その表面から結晶成長が始まる

ことで、得られた GaN 結晶基板の表面の平坦性が劣化する場合があった。また、液相成長による結晶成長は種結晶の一部からランダムに転位が発生する。これに対して、実施形態 2 の方法は、種結晶から選択的に結晶成長させているため、得られる基板の平坦性が向上し、かつ転位密度の低減が図れるという特徴がある。このように、実施形態 2 の方法によれば、平坦性が高く低転位な III 族窒化物結晶を、低コストで製造できる。

【0049】

(実施形態 3)

実施形態 3 では、III 族窒化物基板を製造するための本発明の他の方法について説明する。

【0050】

実施形態 3 の製造方法では、まず、基板上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。) で表される半導体層を形成する (工程 (A))。この工程は、実施形態 1 で説明した工程 (i) と同様である。

【0051】

次に、形成した半導体層の表面の一部を酸化して酸化領域を形成する (工程 (B))。工程 (B) は、たとえば以下の (B-1) ~ (B-3) の工程で行うことができる。

【0052】

まず、半導体層の表面にパターニングされたマスク膜を形成する (工程 (B-1))。パターニングされたマスク膜は、半導体プロセスにおいて一般的な、公知の材料および方法で形成できる。

【0053】

次に、マスク膜から露出する半導体層の表面を酸化することによって、半導体層の表面の一部に酸化領域を形成する (工程 (B-2))。半導体層の酸化の方法は特に限定はないが、たとえば、酸素を含む雰囲気中で熱処理を行う熱酸化法や、酸素イオンを注入する方法や、酸素プラズマで処理する方法などを適用できる。酸化領域の深さは、 $0.1 \mu m$ 以上であることが好ましい。

【0054】

次に、マスク膜を除去する（工程（B-3））。マスク膜を除去する方法は、マスク膜の種類に応じて選択され、一般的な方法を適用できる。

【0055】

工程（B）の次に、窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に前記半導体層の表面を接触させることによって、前記酸化領域以外の前記半導体層を種結晶として、前記半導体層上にIII族窒化物結晶を成長させる（工程（C））。工程（C）の結晶成長工程は、実施形態1で説明した工程（iii）と同様であるため、重複する説明は省略する。

【0056】

このようにして、組成式が組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表されるIII族窒化物結晶（たとえば GaN 単結晶）を形成することができる。実施形態3の製造方法によれば、実施形態1および2の製造方法と同様の効果が得られる。

【0057】

【実施例】

以下、実施可能な例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例では、 GaN 結晶を成長させる場合について説明するが、 $Al_xGa_{1-x}N$ や AlN といった組成式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x + y \leq 1$ ）で表されるIII族窒化物結晶も同様の手法によって形成できる。

【0058】

（実施例1）

本実施例では、サファイア基板上に、MOCVD法によって GaN 結晶層を形成し、液相エピタキシャル成長法によって単結晶層を形成する方法の一例について説明する。

【0059】

まず、種結晶基板を形成する。基板には、サファイア（結晶性 Al_2O_3 ）基板

を用いる。まず、基板上にGaNからなるシード層を形成する。シード層は、MOCVD法によって形成する。

【0060】

シード層は、III族元素として、ガリウムの他に、アルミニウムまたはインジウムを含んでいてもよい。すなわち、シード層は、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である）を満たすIII族窒化物で形成すればよい。

【0061】

次に、シード層上にマスク膜を形成する。マスク膜は、GaN融液に融解しにくい材質がよい。たとえば、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）やAlGaN、AlNなどが用いられる。AlGaNを用いる場合には、シード層よりもAlの含有率が高いことが重要である。Alの含有率が高いと結晶成長の濡れ性が低く、且つGaN融液に対して溶融しにくくなるためマスク膜として適している。III族元素に占めるAlの組成比は、3原子%以上（ $Al_{0.03}Ga_{0.97}N$ ）が望ましく、5原子%以上（ $Al_{0.05}Ga_{0.95}N$ ）がさらに望ましい。また、シード層としてAlGaNを用いる場合には、その表面が酸化されていることが望ましい（以下の実施例でも同様である）。

【0062】

組成によってGaN融液に対する溶解性が異なることを調べるために、種結晶基板を、NaとCaとをフラックスとして混入したGaNの融液（800℃、10atm）中に浸漬した。種結晶基板には、サファイア基板上に、GaN層（厚さ：4μm）と $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$ 層（厚さ：1.4μm）とを積層した基板を用いた。浸漬後の断面の写真を図5に示す。GaN層の部分の側面は融解しているが、AlGaN層はほとんど融解せず、浸漬後の膜厚は5μmであった。また、 $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$ 層上への結晶成長も見られなかった。なお、フラックス成分によりGaN融液に対する耐性に違いがある。

【0063】

なお、マスク膜としてダイヤモンドライクカーボン（DLC）を用いてもよい。DLCは、天然ダイヤモンドと同じ炭素の sp^3 結合と、グラファイトと同じ

炭素の sp^2 結合、それに水素との結合を含むアモルファス構造となっている。
DLCは、高い硬度を有し、さまざまな融液に対する耐性も高い。DLCの膜は、真空容器中で高周波電力等を用いて発生させたプラズマのエネルギーを利用するプラズマCVD法や、スパッタ法によって成膜できる。

【0064】

マスク膜としてDLC膜を用いることができることを検証するため、フラックスが混入したGaN融液に対するダイヤモンドの耐性について検討した。Ga1グラムとNa0.88グラムとダイヤモンド単結晶(0.038グラム)とをBN製の坩堝に投入し、2.5気圧雰囲気中で800℃、24時間放置する溶融実験を行った。実験後のダイヤモンドの表面は、実験前と同じであった。取り出したダイヤモンド結晶の質量を測定したところ、0.038グラムであり実験前と同じであった。このことから、ダイヤモンドが、フラックスを混入したGaN融液に対して耐性があることが分かった。

【0065】

種結晶基板の作製方法を図6に示す。まず、図6(a)に示すように、サファイア基板61上に、MOCVD法でGaNからなるシード層62を成長させる。具体的には、基板温度が約1020℃～1100℃になるようにサファイア基板61を加熱し、トリメチルガリウム(TMG)と NH_3 とを基板上に供給することによって、GaN層を成長させる。この時、シード層62の表面は、III族面であることが望ましい。なお、III族窒化物半導体を形成することができる他の方法を用いてもよく、たとえば、HVPE(ハイドライド気相成長)法やMBE法といった方法を用いてもよい。この場合も、シード層表面がIII族面であることが望ましい。

【0066】

次に、図6(b)に示すように、シード層62上にマスク膜63を形成する。本実施例では $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$ からなるマスク膜63をMOCVD法で形成する。具体的には、有機金属(トリメチルガリウムとトリメチルアルミニウムなど)と NH_3 とを、26600Pa(200Torr)で基板(基板温度:1050℃)に供給することによって、 $AlGaN$ からなるマスク膜63を成長させる

。

【0067】

次に、フォトリソグラフィーによってレジストパターンを形成し、マスク膜63の一部をドライエッチングによって除去し、図6(c)に示すように、シード層62を露出させる。このとき、図2(a)に示すように、マスク膜63からドット状にシード層62が露出するようにフォトリソグラフィーおよびエッチングを行う。

【0068】

DLCからなるマスク膜を形成する場合の一例について説明する。まず、シード層上に、プラズマCVD法によってDLC膜を形成する。たとえば、炭化水素(C_xH_y)系ガスを原料ガスとし、サファイア基板温度を100℃とし、常圧でプラズマ放電させるることによってDLC膜を成膜する。次に、フォトリソグラフィーによってレジストパターンを形成し、DLC膜の一部を O_2 を用いたドライエッチングによって除去し、GaNシード層を露出させる。このようにして、DLCからなるマスク膜を形成できる。

【0069】

このようにして得られた種結晶基板を用いて、図6(d)に示すように、シード層62からGaN結晶64をLPE法によって成長させる。以下、GaN結晶の成長方法について説明する。

【0070】

図7のLPE装置は、原料ガスである窒素ガス、またはアンモニアガス(NH_3 ガス)と窒素ガスとの混合ガスを供給するための原料ガスタンク71と、育成雰囲気圧力を調整するための圧力調整器72と、結晶育成を行うためのステンレス容器73と、電気炉74とを備える。ステンレス容器73の内部には、坩堝75がセットされている。坩堝75は、ボロンナイトライド(BN)やアルミナ(Al_2O_3)などからなる。坩堝75は、温度を600℃～1000℃に制御できる。雰囲気圧力は、圧力調整器72によって100気圧以下の範囲で制御できる。

。

【0071】

以下、GaN結晶64の成長方法について説明する。まず、GaとフラックスであるNaとを規定量秤量して、種結晶基板とともに坩堝75内にセットする。本実施例では、GaとNaとのモル比を2.7:7.3とする。坩堝75は800℃に保持される。アンモニア（40体積%）が混合された窒素ガス（5atm）は、ガス精製部によって不純物が除去されたのちに、炉内に送られる。

【0072】

アンモニアを混合することによって、育成時の雰囲気圧力を低減できるが、必ずしもアンモニアを混入する必要はない。アンモニアを混入しない窒素ガス雰囲気でも、50atmの圧力下で結晶を育成することができる。この状態で温度と圧力とを一定に保持し、96時間LPE成長を行い、GaN単結晶を備える基板を得ることができる。

【0073】

また、本発明の方法で用いられる大型のLPE装置（電気炉）の一例を図8に示す。このLPE装置80は、ステンレス製のチャンバー81と炉蓋82とを備え、50atmの気圧に耐えられるようになっている。チャンバー81内には、加熱用のヒータ83が配置されている。チャンバー81は、3つのゾーンから構成されており、それぞれには熱電対84a～84cが取り付けられている。3つのゾーンは、温度範囲が±0.1℃に収まるように制御されており、炉内の温度は均一に制御される。チャンバー81内には、ステンレス製の炉心管85が配置される。炉心管85は、炉内の温度の均一性を向上させるとともに、ヒータ83から不純物が混入することを防止するために配置される。

【0074】

炉心管85の内部には、窒化ホウ素（BN）からなる坩堝86が配置されている。坩堝86に材料を投入し、坩堝の温度を上昇させることによって融液87が調製される。種結晶となる基板は基板固定部88に取り付けられる。図8の装置では、複数枚の基板を基板固定部88に固定できる。基板は、回転モータ89aによって回転される。融液87には、攪拌用のプロペラ90が浸漬できるようになっている。プロペラ90は、回転モータ89bによって回転される。本実施例では、雰囲気圧力が10atm以下であるため通常の回転モータを使用できるが

、10 atm以上の雰囲気圧力下では、電磁誘導型の回転機構が使用される。雰囲気ガスは、ガス源91から供給される。雰囲気圧力は、圧力調整器92によって調整される。窒素ガス、またはアンモニアガス（ NH_3 ガス）と窒素ガスとの混合ガスによって雰囲気ガスが調整され、ガス精製部93によって不純物が除去されたのちに、炉内に送られる。

【0075】

以下、結晶成長の方法について説明する。

【0076】

(1) まず、GaとフラックスであるNaとを、所定の量だけ秤量し、坩堝86内にセットする。Gaには、純度が99.9999%（シックスナイン）のものが用いられる。またNaは、精製したNaが用いられる。He置換したグローブボックス内でNaを加熱して融解し、表面層に現れる酸化物などを除去することによってNaの精製を行うことができる。ゾーンリファイニング法によってNaを精製してもよい。ゾーンリファイニング法では、チューブ内でNaの融解と固化とを繰り返すことによって、不純物を析出させ、それを除去することによってNaの純度を上げることができる。

【0077】

(2) 次に、坩堝内の原材料を融解するため、電気炉内の温度を900℃まで上昇させる。この段階では、まだ種結晶基板を坩堝に投入しない。Ga、Naをかき混ぜるため、プロペラを融液中に入れ、数時間、融液を攪拌する。GaNの酸化を防止するため、雰囲気ガスとしては窒素ガスが用いられる。

【0078】

(3) 次に、坩堝の温度を800℃に設定し、融液を過飽和状態とする。種結晶基板を融液の真上まで降下し、基板の温度を融液の温度に近づける。数分後、種結晶基板を融液中に入れ、結晶育成を開始する。

【0079】

(4) 結晶育成中は10 rpm～200 rpmの範囲の回転速度で基板を回転させる。望ましくは、100 rpm前後で回転させる。24時間結晶を育成したのち、基板を上昇させて融液から取り出す。基板を上昇させたのち、基板表面に

残っている融液を除去するため、300rpm～1500rpmの間で基板を回転させる。望ましくは、1000rpm前後で回転させる。その後、基板をチャンバーから取り出す。なお、結晶育成中は、坩堝の温度（融液の温度）を一定に保持してもよいが、融液の過飽和度を一定にするため、融液の温度を一定の割合で降下させてもよい。

【0080】

本実施例では、Naのみのフラックスを用いたが、Li、Na、KのフラックスやCaなどのアルカリ土類金属との混合フラックスを用いても、同様の効果が得られる。たとえば、NaとCaの混合フラックスでは、Caを10%程度混入することで、より低圧での結晶育成が可能となる。

【0081】

以上のように、本発明によれば、平坦性が高く、結晶性もよく、転位密度が低いGaN単結晶基板を、量産性よく製造できる。つまり、高い信頼性を有するデバイスを供給可能とする基板を低コストで供給できる。本発明によれば、平坦性が高い基板が得られるため、半導体レーザなどのデバイスプロセスを簡素化でき、また高い歩留まりでデバイスを製造できる。

【0082】

なお、本実施例では、ガリウムを用いたGaN単結晶基板の製造について説明したが、基板上に作製する光デバイスの使用波長に対して吸収の少ない基板を製造することが望ましい。そのため、紫外線領域の半導体レーザや発光ダイオード用基板としては、Alが多く含まれ短波長域の光吸収が少ない $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 単結晶を形成することが好ましい。本発明によれば、Gaの一部を他のIII族元素に置き換えることによって、このようなIII族窒化物半導体単結晶を形成することも可能である。

【0083】

(実施例2)

本実施例では、サファイア基板上に、MOCVD法によってGaNシード層とストライプ状のマスク膜とを形成し、液相エピタキシャル成長法によって単結晶層を形成する方法の一例について説明する。

【0084】

基板にはサファイア（結晶性 Al_2O_3 ）基板を用いる。まず、サファイア基板上にMOCVD法によって、 GaN からなるシード層を形成し、シード層上にストライプ状のマスク膜を形成する。マスク膜は、実施例1と同様に、 GaN 融液に融解しにくい材質がよい。たとえば、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）や AlGaN 、 AlN などが用いられる。 AlGaN が用いられる場合には、シード層よりも Al の含有率が高いことが重要である。 Al の含有率が高いと結晶成長の濡れ性が低く、且つ GaN 融液に対して溶融しにくくなるためマスク膜として適している。III族元素に占める Al の組成比は、3原子%以上（ $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ ）が望ましく、5原子%以上（ $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ ）がさらに望ましい。本実施例では $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ を用いる。MOCVD法で、有機金属（トリメチルガリウムとトリメチルアルミニウムなど）と NH_3 とを基板上に供給することによって、 AlGaN マスク膜を成長させる。そして、ストライプ状に $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ マスク膜をパターンニングし、 GaN シード層をストライプ状に露出させる。

【0085】

次に、本発明の方法で用いられる揺動型LPE装置の一例を図9に示す。この揺動型LPE装置100は、ステンレス製の育成炉101を備え、50atmの気圧に耐えられるようになっている。育成炉101には、加熱用のヒータ102および熱電対103が配置されている。育成炉101内には、坩堝固定台104があり、回転軸105を中心に回転する機構が取り付けられている。坩堝固定台104内に窒化ホウ素（BN）からなる坩堝105を固定し、坩堝105内に融液106および種結晶107を配置する。坩堝固定台が回転することにより、坩堝内の融液が左右に移動し、これにより、種結晶上の成長方向が一定方向に制御される。本実施例では、融液の揺動方向が、種結晶上のストライプマスク膜に対して平行方向になるように、 GaN 種結晶基板が固定されることが望ましい。雰囲気圧力は、流量調整器によって調整される。原料ガスである窒素ガス、またはアンモニアガス（ NH_3 ガス）と窒素ガスとの混合ガスを供給するための原料ガスタンクから供給される雰囲気ガスは、ガス精製部によって不純物が除去された

のちに、育成炉内に送られる。

【0086】

以下、結晶成長の方法について説明する。

【0087】

実施例1と同様の方法によって、GaとNaからなる材料を調合する。次に、坩堝内の原材料を融解するため、電気炉内の温度を800℃まで上昇させる。Ga₂Nの酸化を防止するため、雰囲気ガスとしては窒素ガスが用いられる。結晶育成中は、1分間に1周期で坩堝固定台を左右に揺動させる。24時間結晶を育成したのち、基板を融液から取り出す。

【0088】

この方法では、1分間に1周期で揺動させ、揺動毎に種結晶基板がGa₂N融液から外に出るようにして結晶成長させる。ただし、揺動中、常に種結晶基板が融液中に存在するようにして結晶成長させてもよい。

【0089】

本実施例のように、融液の揺動させることにより結晶成長方向を制御できる。ストライプ状のマスク膜に対して平行方向に結晶成長するように制御することによって、ストライプ状に露出しているシード層から結晶成長が始まり、その部分だけに転位を集結させることができる。その結果、露出しているシード層以外の部分では、特に低転位のGa₂N単結晶を育成することができる。

【0090】

本実施例では、Naのみのフラックスを用いたが、Li、Na、KのフラックスやCaなどのアルカリ土類金属との混合フラックスを用いても、同様の効果が得られる。たとえば、NaとCaの混合フラックスでは、Caを10%程度混入することで、より低圧での結晶育成が可能となる。

【0091】

(実施例3)

本実施例では、サファイア基板上にマスク膜とシード層とを形成したのち、液相エピタキシャル成長法によって単結晶層を形成する方法の一例について説明する。

【0092】

基板にはサファイア（結晶性 Al_2O_3 ）基板を用いる。マスク膜には、 SiN_x を用いる。マスク膜には、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムまたは酸化ニオブを用いることもできる。窒化シリコンは、 GaN の成長抑制作用があり、窒化シリコン上には GaN は堆積しない。

【0093】

まず、サファイア基板上に、大気圧でのCVD法によって、マスク膜となる SiN_x を100nm成長させる。次に、フォトリソグラフィーおよびエッチングによって、マスク膜にドット状の窓（サファイア基板露出部）を開ける。窓は、ストライプ状であってもよい。

【0094】

次に、マスク膜から露出するサファイア基板上に、MOCVD法によって、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である）で表される種結晶を成膜する。本実施例では、基板温度が約 $1020^\circ C \sim 1100^\circ C$ になるようにサファイア基板を加熱し、トリメチルガリウム（TMG）と NH_3 とを基板上に供給することによって、 GaN 層を成長させる。成長する GaN 層の形状は、成長温度を変えることにより変化させることができる。図4に示したように、 $1010^\circ C$ の温度で結晶成長させると GaN 層は円錐状に成長する。また、 $1040^\circ C$ の温度で結晶成長させると、 GaN 層は台形状に成長する。また、 $1070^\circ C$ の温度で結晶成長させると、 GaN 層は円柱状または直方体状に成長する。本実施例では、 $1070^\circ C$ で成長させ、円柱状の種結晶を形成する。

【0095】

得られた GaN 種結晶を用いて、実施例1と同様の方法により、LPE法によって GaN 単結晶を育成する。 SiN_x マスク膜は、結晶育成上、問題とならない分は残しておいてもよいが、 Si がn形のドーパントとなるため、フッ酸によるウェットエッチングや、ドライエッチングによって除去されることが望ましい。

【0096】

サファイア基板は、フラックス成分を有する GaN 融液中で融解することはない。GaN 結晶は、種結晶から選択的に成長する。基板として、シリコン (Si) やガリウム砒素 (GaAs) を用いると、基板が GaN 融液中に融解することが実験的にわかった。よって、選択的に成長させることができる基板としては、サファイア基板が望ましい。サファイア基板のように GaN 融液に溶解しない基板上に選択的にシード層 (半導体層) を形成した種結晶基板を用いることによって、選択的な GaN 結晶成長が可能となり、より低転位で良好な GaN 単結晶基板が得られる。

【0097】

(実施例 4)

実施例 4 では、上記実施例で得られる基板を用いて半導体レーザを作製する一例について説明する。半導体レーザ 200 の構造を図 10 に示す。

【0098】

まず、上記実施例で得られる GaN 結晶からなる基板 201 上に、キャリア密度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下になるように Si をドーピングした n 形 GaN からなるコンタクト層 202 を形成する。基板 201 は、サファイア上に III 族窒化物結晶が形成された基板または III 族窒化物結晶からなる基板である。GaN 系の結晶 (Ga と N とを含む結晶) では、不純物として Si を添加すると Ga の空孔が増加する。この Ga の空孔は容易に拡散するため、この上にデバイスを作製すると寿命などの点で悪影響を与える。そのため、キャリア密度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下になるようにドーピング量を制御する。

【0099】

次に、コンタクト層 202 上に、n 形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層 203 と n 形 GaN からなる光ガイド層 204 とを形成する。次に、 $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{N}$ からなる井戸層 (厚さ約 3 nm) と GaN からなるバリア層 (厚さ 6 nm) とによって構成された多重量子井戸 (MQW) を活性層 205 として形成する。次に、p 形 GaN からなる光ガイド層 206 と p 形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層 207 と、p 形 GaN からなるコンタクト層 208 とを形成する。

。これらの層は公知の方法で形成できる。半導体レーザ 200 はダブルヘテロ接合型の半導体レーザであり、MQW 活性層におけるインジウムを含む井戸層のエネルギーギャップが、アルミニウムを含む n 形および p 形クラッド層のエネルギーギャップよりも小さい。一方、光の屈折率は、活性層 205 の井戸層が最も大きく、以下、光ガイド層、クラッド層の順に小さくなる。

【0100】

コンタクト層 208 の上部には、幅が $2\ \mu\text{m}$ 程度の電流注入領域を構成する絶縁膜 209 が形成されている。p 形のクラッド層 207 の上部および p 形のコンタクト層 208 には、電流狭窄部となるリッジ部が形成されている。

【0101】

p 形のコンタクト層 208 の上側には、コンタクト層 208 とオーミック接触する p 側電極 210 が形成されている。n 形のコンタクト層 202 の上側には、コンタクト層 202 とオーミック接触する n 側電極 211 が形成されている。

【0102】

上記方法で製造された半導体レーザのデバイス評価を行った。得られた半導体レーザに対して、p 側電極と n 形電極との間に順方向の所定の電圧を印加すると、MQW 活性層に p 側電極から正孔、n 側電極から電子が注入され、MQW 活性層において再結合し光学利得を生じて、発振波長 $404\ \text{nm}$ でレーザ発振を起こした。

【0103】

本実施例の半導体レーザは、基板として、転位密度が $1 \times 10^2\ \text{cm}^{-2}$ 以下と低い基板を用いているため、高転位密度の GaN 基板上に作製した半導体レーザと比較して、しきい値電流の低下、発光効率の向上、信頼性の向上が見られた。

【0104】

なお、GaN 結晶以外のサファイア部分を研磨などにより除去し、GaN 基板を作製し、その上にデバイスを作製することも可能である。

【0105】

なお、上記実施例の方法では、c 面 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (ただし $0 \leq x \leq 1$) 基板を種結晶として用いることができるが、他の面方位の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (ただし 0

$0 \leq x \leq 1$) 基板を種結晶基板として用いても、組成式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (ただし $0 \leq x \leq 1$) で表される単結晶基板が得られる。たとえば、a 面 GaN 基板を種結晶として用いた場合、得られた単結晶基板を用いて発光ダイオードを形成すると、ピエゾ効果がないので、正孔と電子とを効率よく再結合させることができ、発光効率の向上が可能である。

【0106】

本発明の製造方法によって得られる基板を用い、この基板上に III 族窒化物結晶をエピタキシャル成長させることによって、LD や LED などの半導体素子を備える半導体装置が得られる。本発明の基板を用いて LD や LED を作製する効果として、以下のことが挙げられる。基板全域で転位密度が小さいため、ワイドストライプ型 LD や面発光型 LD において、高い信頼性を実現できる。

【0107】

(実施例 5)

本実施例では、 GaN のシード層表面に酸化層を形成し、選択成長させる方法について説明する。

【0108】

まず、図 11 (a) に示すように、まず、たとえば、有機金属気相成長 (MOCVD) 法により、サファイア (単結晶 Al_2O_3) からなる基板 300 の一主面上に、III 族源としてトリメチルガリウム (TMGa) を用い、窒素源としてアンモニア (NH_3) を用いて、厚さが約 $5\ \mu\text{m}$ の窒化ガリウム (GaN) からなる半導体層 301 を成長させる。

【0109】

続いて、図 11 (b) に示すように、半導体層 301 上に、ストライプ状のマスク膜 302 を形成する。マスク膜 302 は、たとえば以下のように形成する。まず、モノシラン (SiH_4) を用いた化学気相成長 (CVD) 法によって、半導体層 301 の上に、厚さが約 $100\ \text{nm}$ のシリコン (Si) からなるマスク形成膜を堆積する。その後、フォトリソグラフィ法によって、マスク形成膜の上に、ストライプ状のレジストパターンを形成したのち、形成したレジストパターンをマスクとして、マスク形成膜をドライエッチングする。エッチングは、たと

例えば、反応性ガスとして臭化水素 (HBr) または塩素ガス (Cl_2) を含む反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) で行うことができる。その後、アッシング等によってレジストパターンを除去する。なお、マスク膜の平面形状をストライプ状としたが、ストライプ状に限らずドット (島) 状としてもよい。

【0110】

次に、酸化性雰囲気、たとえば酸素ガス (O_2) または水蒸気 (H_2O) を含む雰囲気中で、半導体層およびマスク膜が形成された基板に対して、 900°C の温度で約4時間の熱処理を行う。この熱処理によって、図11(c)に示すように、マスク膜302によって覆われていない半導体層301表面に、酸化ガリウムからなる酸化領域303が形成される。この酸化工程において、酸化性雰囲気として酸素ガスまたは水蒸気を含む雰囲気を用いることによって、迅速で且つ均一な酸化処理を再現性良く実現することができる。

【0111】

次に、図11(d)に示すように、フッ硝酸またはRIE法によりマスク膜を除去する。

【0112】

このようにして得られた種結晶基板を用いて、図11(e)に示すように、フラックスを用いたGaN融液中でLPE法によってGaN結晶304を成長させる。GaN結晶304は、上記実施例と同様にLPE装置を用いて育成できる。

【0113】

フラックスを用いたLPE法では、結晶成長時の雰囲気中の酸素濃度が高いと結晶成長が阻害されることが知られている。本実施例のように、GaNシード層表面を酸化させることにより、酸化部分からの結晶成長を抑制することができる。すなわち、図11(e)に示すように、半導体層301から選択的に結晶成長させ、酸化領域303上を横方向に結晶成長させることによって、転位が少ない結晶を成長させることができる。酸化領域303の上方では横方向の結晶成長が支配的となる。従って、この酸化領域303の上方では、シード層である半導体層301の表面の転位の影響を受けなくなるので、LPE法によって成長したG

a N 結晶の結晶欠陥密度を低減することができる。

【0114】

なお、本実施例では GaN シード層表面の酸化について説明したが、AlGa N や AlN の方が酸化しやすく、選択成長には有利である。また、本実施例では、熱酸化による酸化膜形成方法を説明したが、イオン注入により酸化膜を形成しても、同様の効果が得られる。マスク材料としては、フォトリソ材料を用いることができる。

【0115】

以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0116】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の半導体基板の製造方法によれば、特性が高い II I 族窒化物結晶を備える基板を容易に製造できる。また、この半導体基板を用いることによって、特性が高い半導体装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の製造方法の一例を示す工程断面図である。

【図 2】 本発明の製造方法の一工程を示す (a) 一例の上面図および (b) 他の一例の上面図である。

【図 3】 本発明の製造方法の他の一例を示す工程断面図である。

【図 4】 (a) ~ (c) は、本発明の製造方法の一工程の例を示す断面図である。

【図 5】 GaN 融液への III 族窒化物の溶解性を示す断面図である。

【図 6】 本発明の製造方法のその他の一例を示す工程断面図である。

【図 7】 本発明の製造方法に用いられる製造装置について一例の構成を示す模式図である。

【図 8】 本発明の製造方法に用いられる製造装置について一例の構成を示す模式図である。

【図 9】 本発明の製造方法に用いられる製造装置について一例の構成を示す模式図である。

【図 1 0】 本発明の製造方法で製造される半導体装置の一例を示す断面図である。

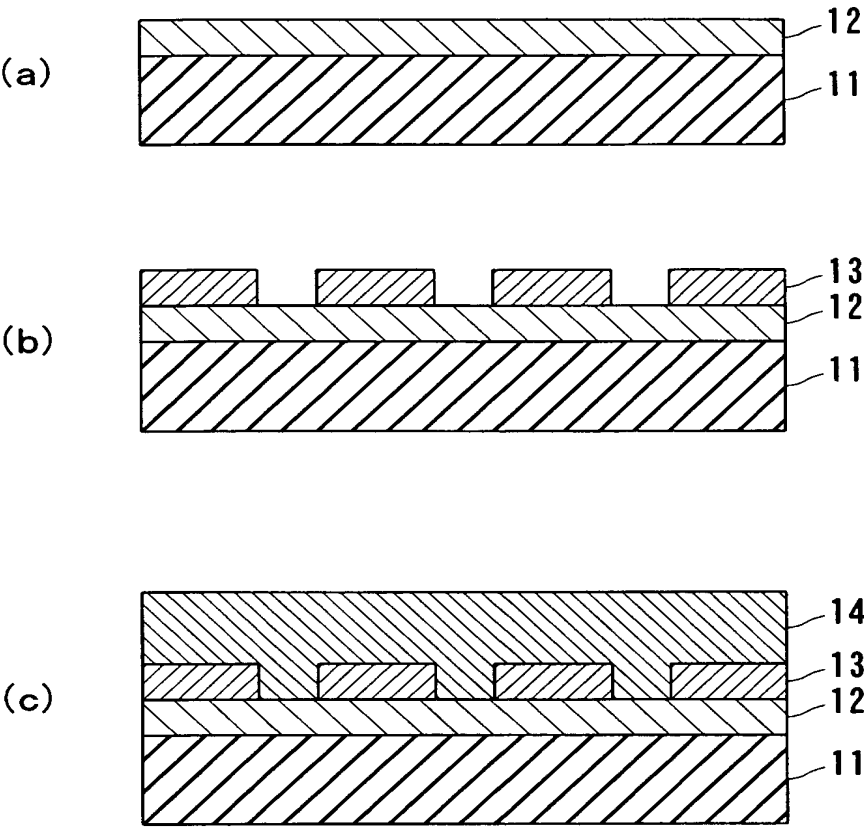
【図 1 1】 本発明の製造方法のその他の一例を示す工程断面図である。

【符号の説明】

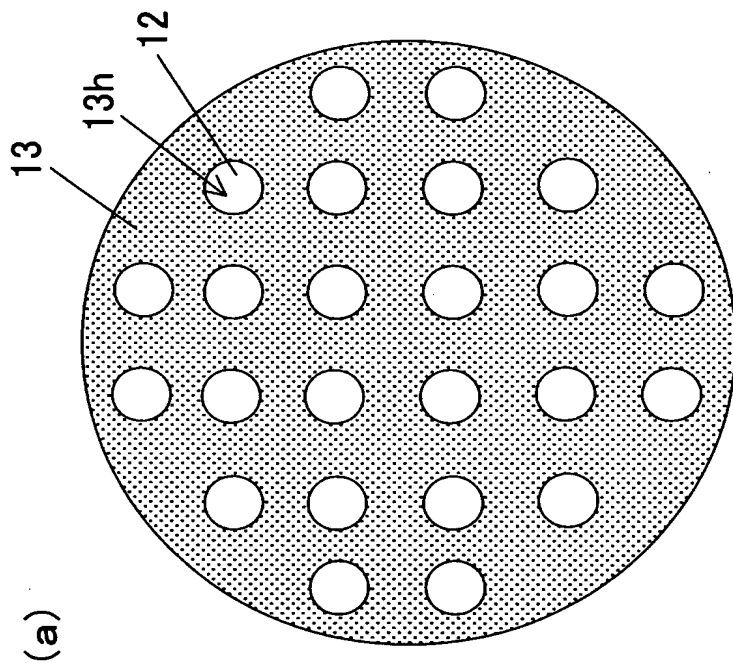
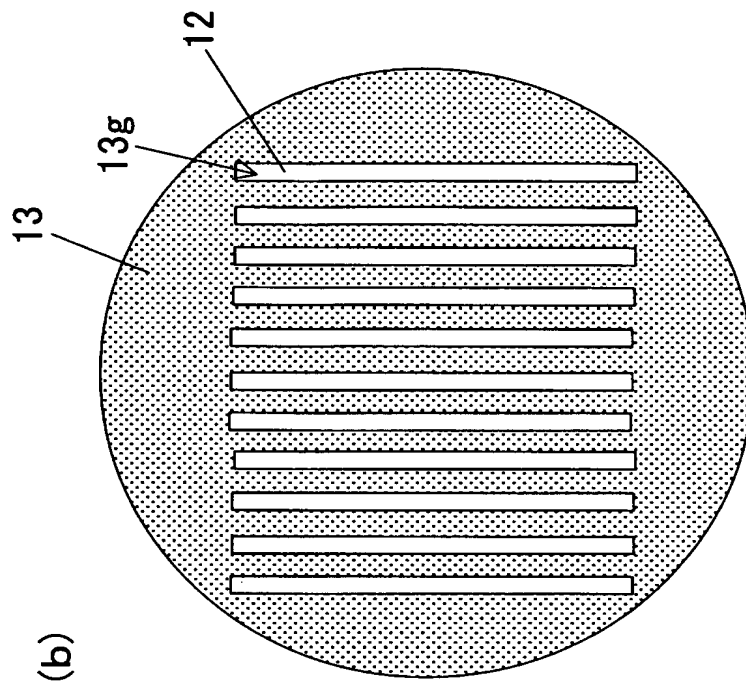
- 1 1、3 0 0 基板
- 1 2、3 3、3 0 1 半導体層
- 1 3、3 2、6 3、3 0 2 マスク膜
- 1 4、3 4 III族窒化物結晶
- 6 1 サファイア基板
- 6 2 シード層
- 6 4、3 0 4 G a N 結晶
- 3 0 3 酸化層

【書類名】 図面

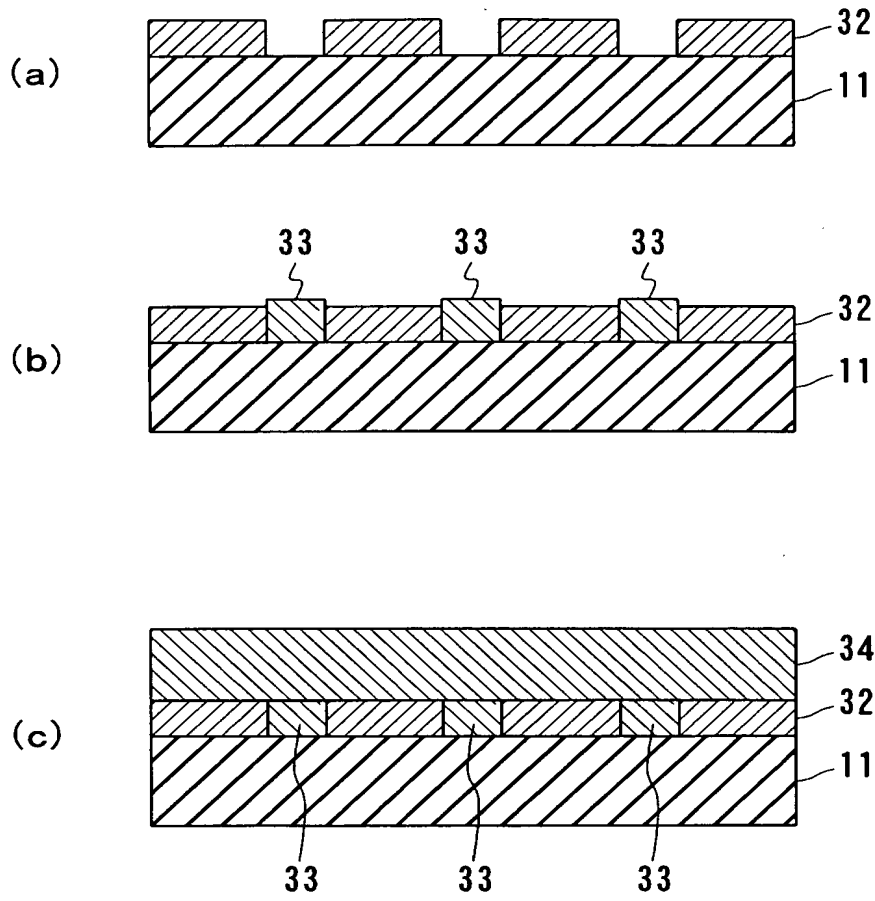
【図 1】



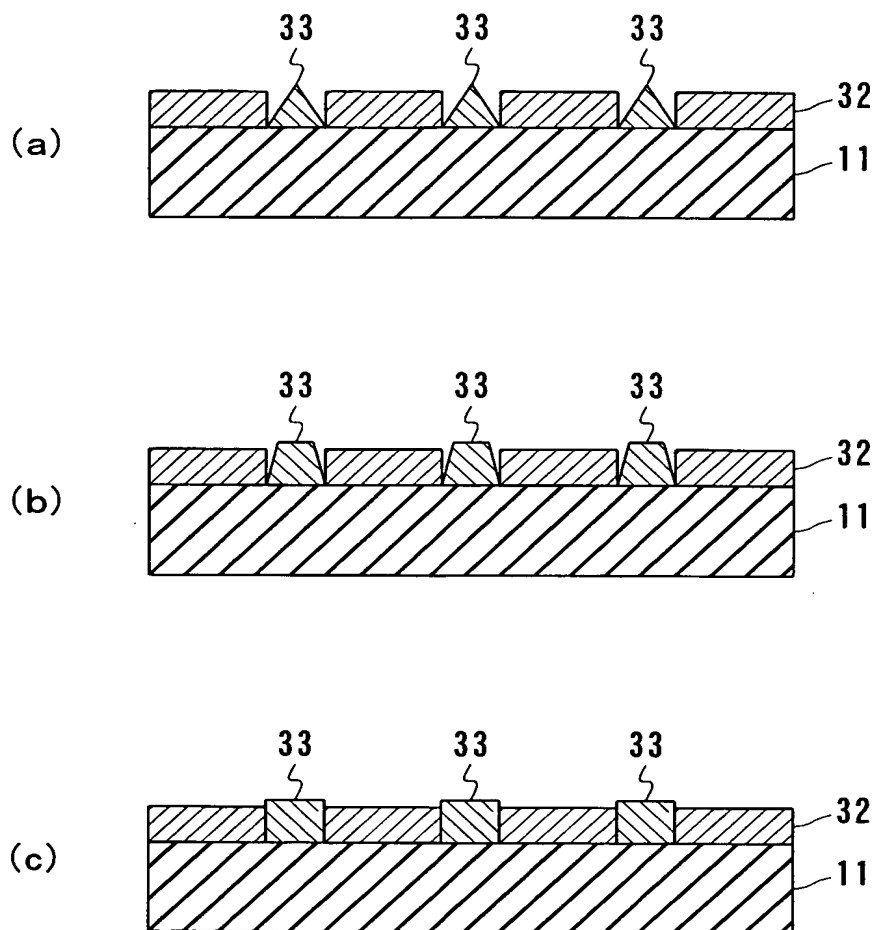
【図 2】



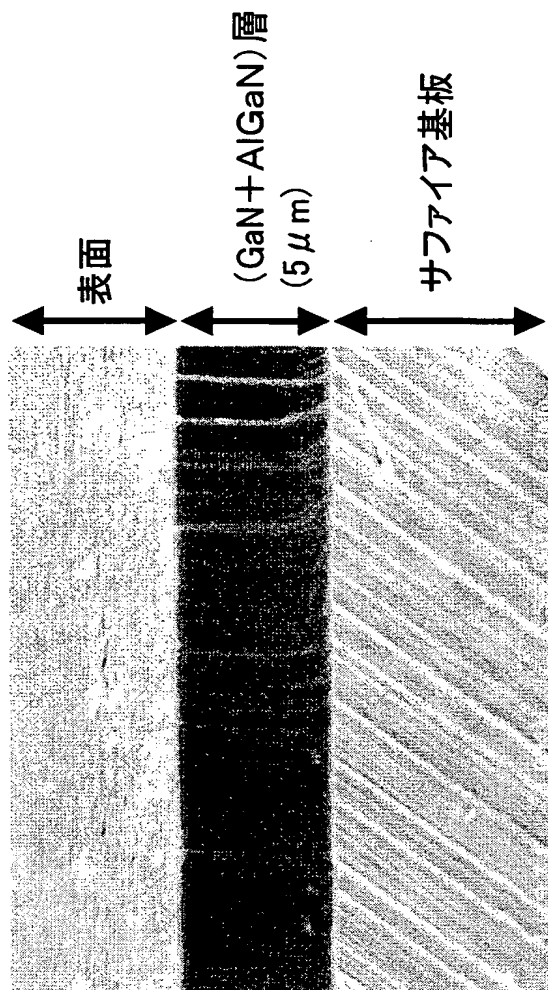
【図 3】



【図 4】

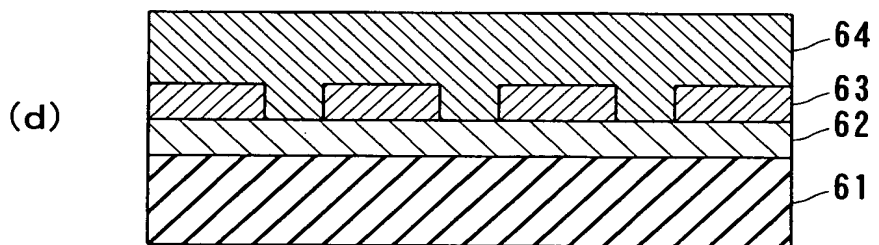
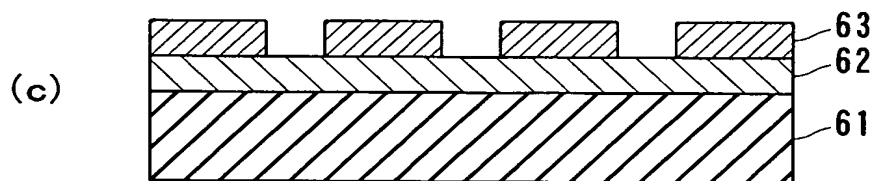
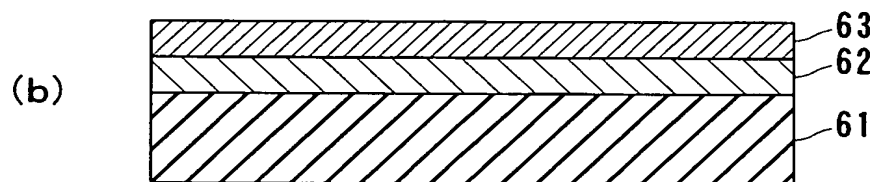
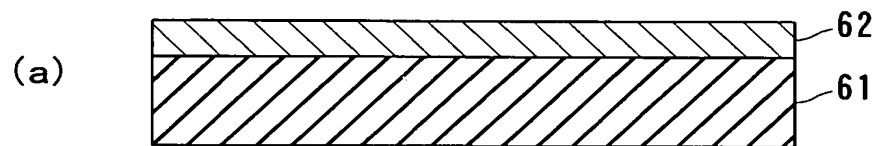


【図 5】

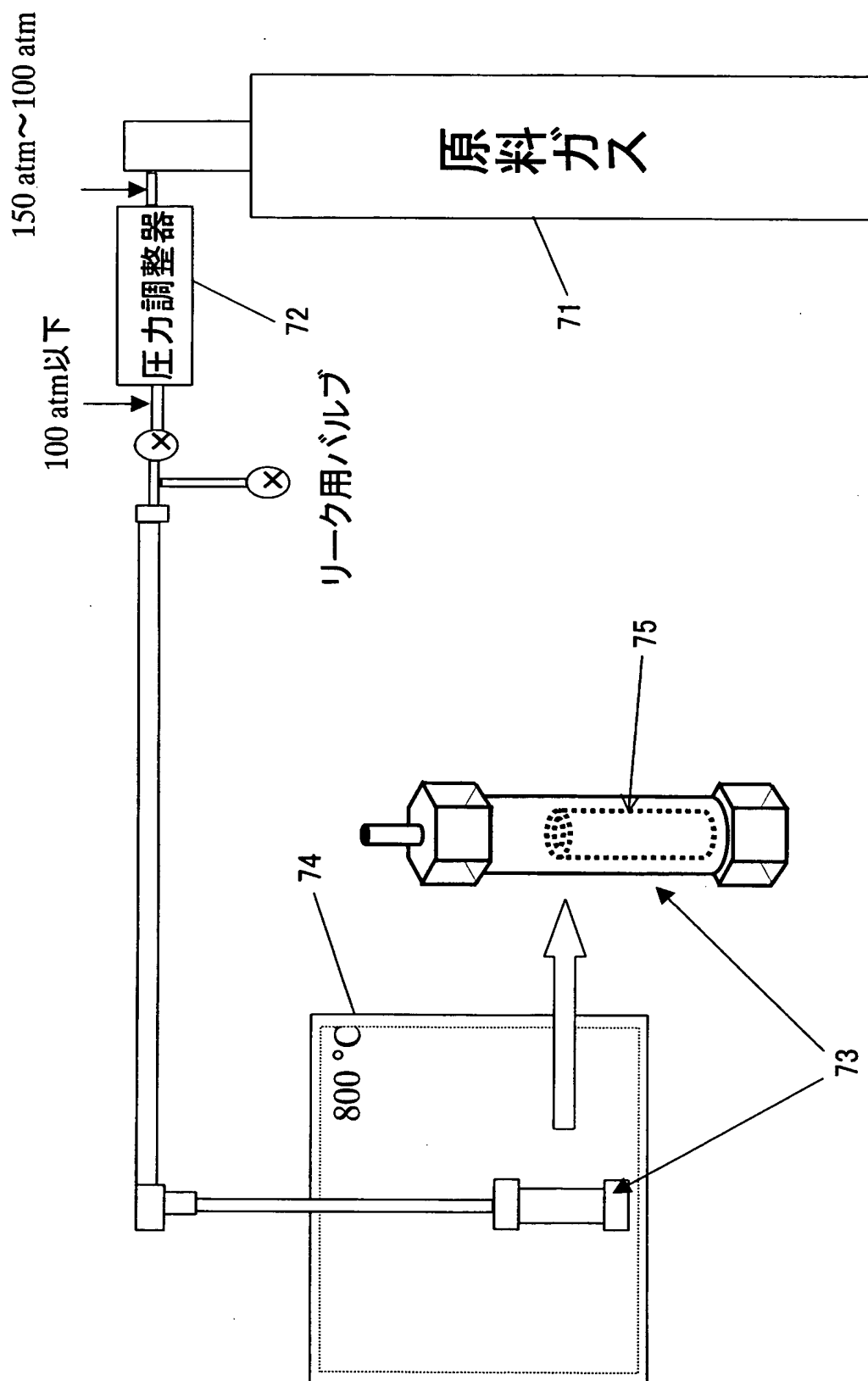


Na+Caフラックス融液
800°C、96h
10atm

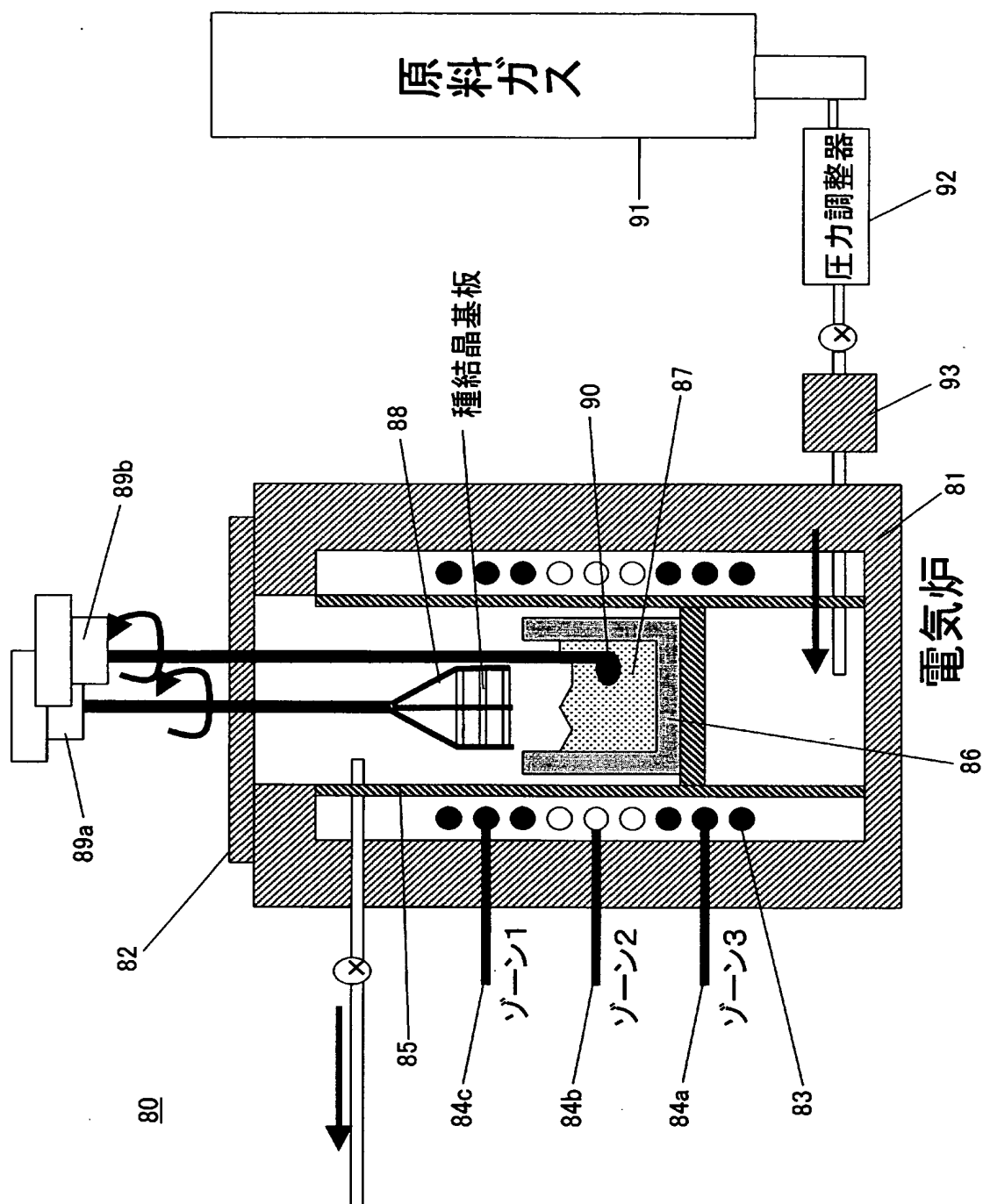
【図 6】



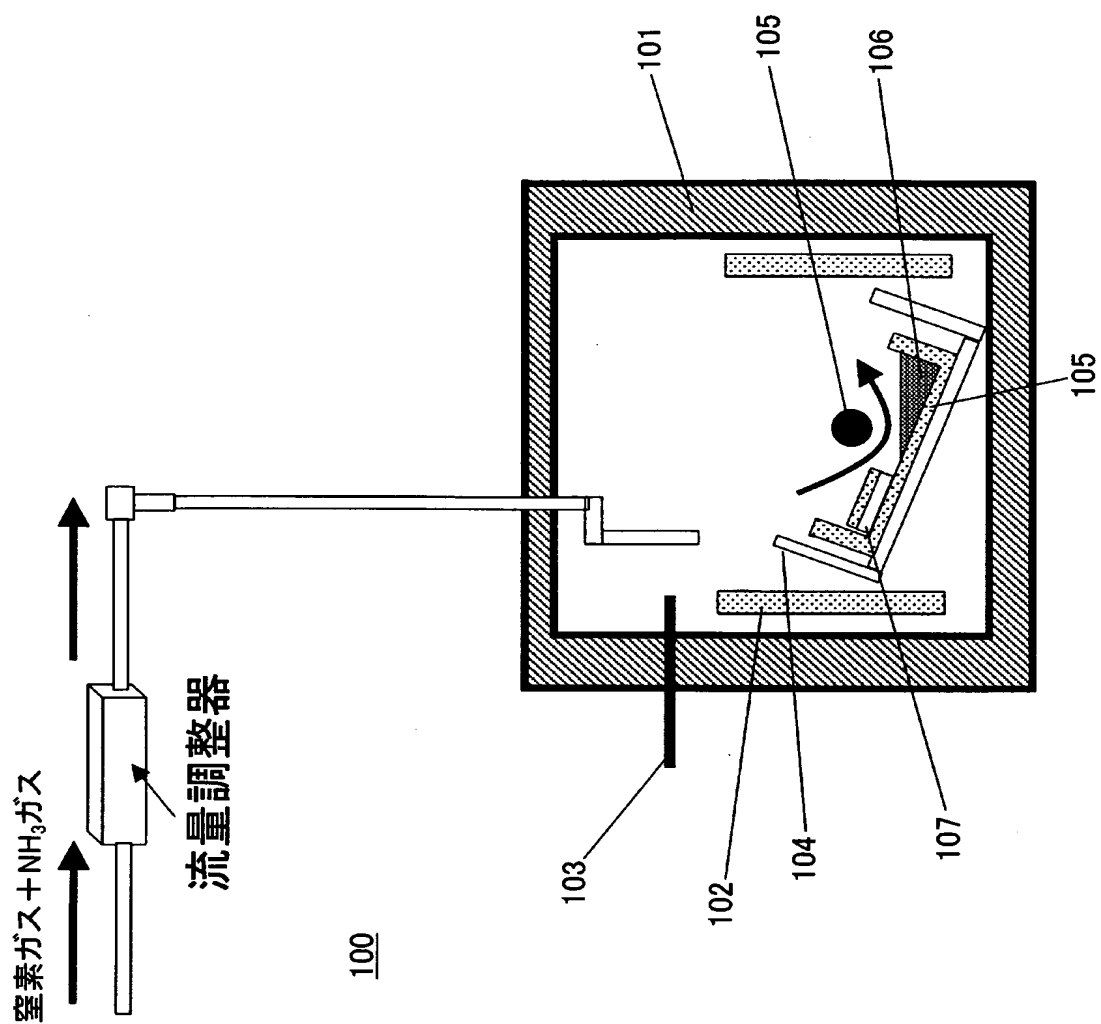
【図 7】



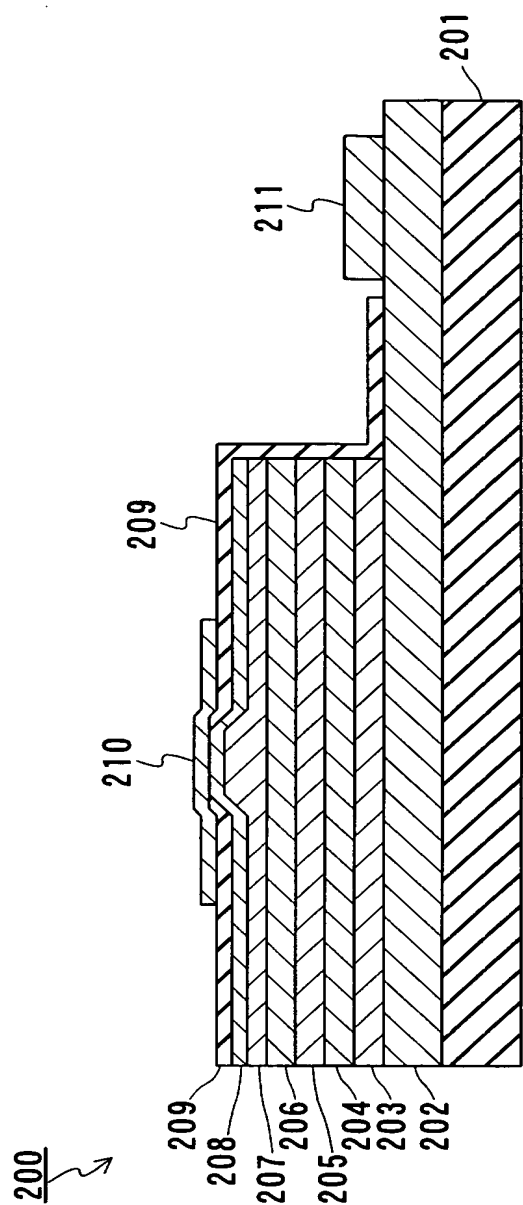
【図 8】



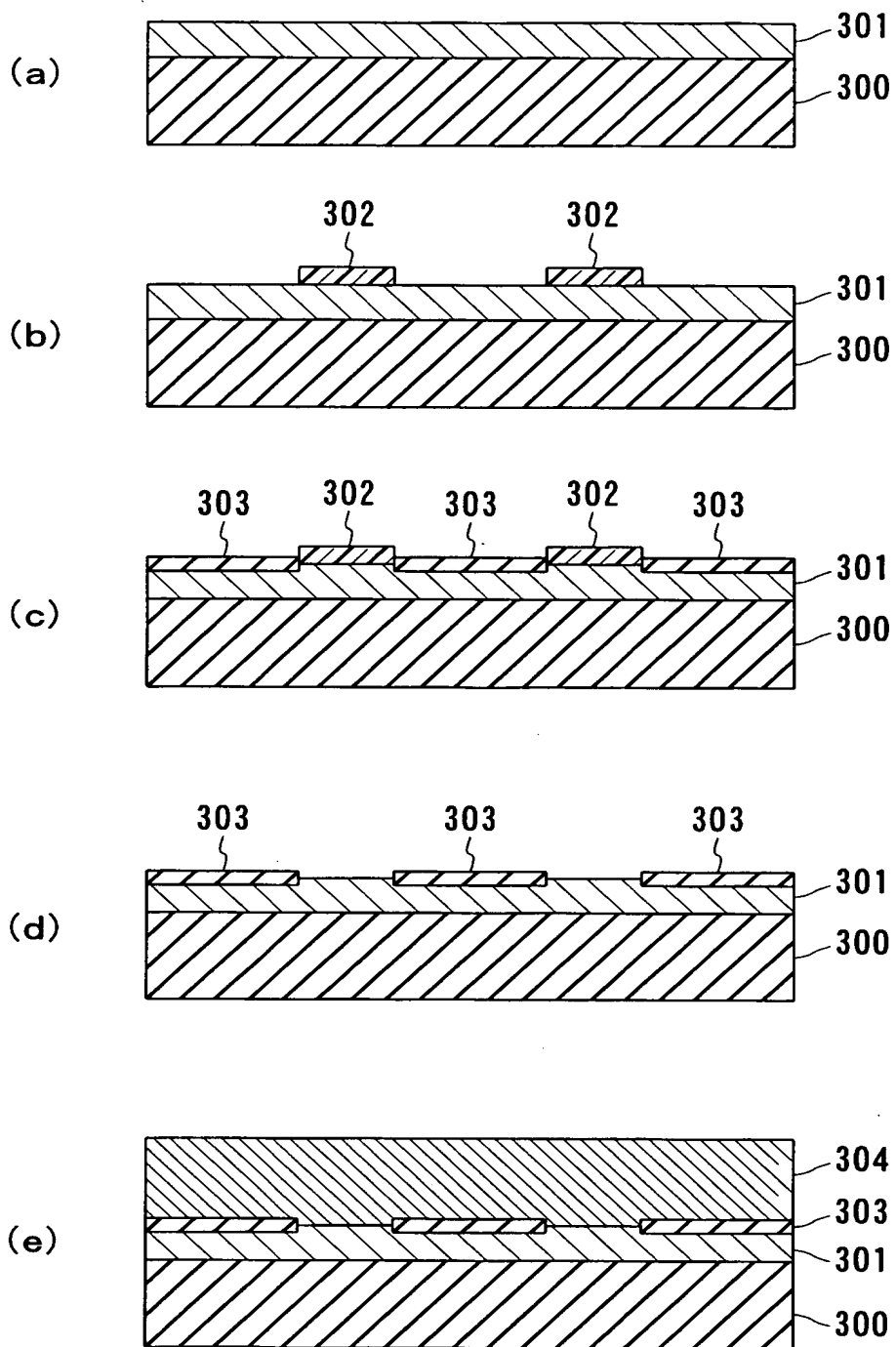
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 転位密度が小さく且つ表面の平坦性が高いIII族窒化物基板を製造することが可能な製造方法およびそれを用いて製造される半導体装置を提供する。

【解決手段】 基板11上に、組成式 $Al_uGa_vIn_{1-u-v}N$ （ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。）で表される半導体層12を形成する工程と、半導体層12の上部に、パターニングされたマスク膜13を形成する工程と、窒素を含む雰囲気下において、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムから選ばれる少なくとも1つのIII族元素とアルカリ金属とを含む融液に半導体層12の表面を接触させることによって、マスク膜13から露出する半導体層12を種結晶として、半導体層12上にIII族窒化物結晶14を成長させる工程とを含む。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 1 5 3 2 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社

特願 2003-153236

出願人履歴情報

識別番号

[592006224]

1. 変更年月日

1991年12月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府吹田市山田西2丁目8番 A9-310号

氏 名

佐々木 孝友